Über aromatische Abkömmlinge der hypothetischen „Orthophosphorsäure“ $P(OH)_5$

Walter Broeker

Über aromatische Abkömmlinge der hypothetischen „Orthophosphorsäure“ $P(OH)_5$

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Walter Broeker

aus Oldenburg i. O.

Marburg

1927

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 2. Dezember 1926.
Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Auwers.
Tag der mündlichen Prüfung: 8. Dezember 1926.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Gerhard Stalling, Oldenburg i. O.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554424_0181

Theoretischer Teil.

Das hydroxylreichste Derivat des Phosphors, welches der Theorie nach anzunehmen ist, hat die Zusammensetzung $P(OH)_5$. Diese Verbindung, die bisher noch nicht bekannt geworden ist, würde die „wahre" Orthophosphorsäure darstellen. Sie soll im folgenden als Orthophosphorsäure bezeichnet werden[1]). Abkömmlinge dieser hypothetischen Verbindung sind bisher nur in geringer Anzahl erhalten worden. Der bekannteste Vertreter dieser Art ist das Phosphorpentachlorid. Auch sind Esterchloride dargestellt, die hierher gehören. Als Beispiel sei das Phenoxylphosphortetrachlorid $C_6H_5OPCl_4$, genannt[2]). Ester der Orthophosphorsäure sind dagegen bisher nie erhalten worden. Derartige Verbindungen sind mir nun beim Studium der Reaktion entgegengetreten, welche sich zwischen Phosphorpentachlorid und Brenzkatechin abspielt.

Später gelang es mir, eine größere Anzahl von Estern der Orthophosphorsäure zu gewinnen; darunter auch den einfachsten aromatischen Vertreter dieser Körperklasse, das Pentaphenyl-orthophosphat $(C_6H_5O)_5P$. Die größte Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zeitigten unzweifelhaft die Versuche in der Reihe des Brenzkatechins, mit deren Besprechung begonnen werden soll.

I. Brenzkatechin und Phosphorpentachlorid.

Die Umsetzung zwischen Brenzkatechin und Phosphorpentachlorid konnte zu verschiedenen Produkten führen, denn es ließ sich voraussehen, daß es sich hier um eine in Stufen ablaufende Reaktion handelte. Man mußte deshalb damit rechnen, je nach den Versuchsbedingungen Gemische von verschiedener Zusammensetzung zu erhalten. Diese Vermutung bestätigte sich durchaus im Verlaufe der Untersuchungen. Die Trennung, der bei dieser Reaktion entstehenden Verbindungen, die sämtlich fest sind, bereitete keine besonderen Schwierigkeiten. Doch

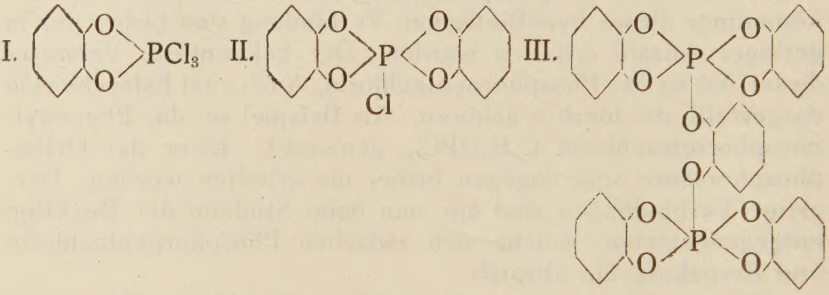
---

[1]) Auf Wunsch der Redaktion der „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" verzichte ich auf eine Sonderbenennung der neuen Körperklasse und nenne die Säure $P(OH)_5$: Orthophosphorsäure und ihre Verbindungen: Orthophosphate.

[2]) R. Anschütz u. W. O. Emery: A, **253**, 109 (1889).

sind diese neuen Substanzen teils hochgradig wasserempfindlich, auch zersetzen sie sich meist bei höherer Temperatur, so daß sie keinen charakteristischen Schmelzpunkt aufweisen. Die letztere Eigenschaft erschwerte besonders die vorliegende Untersuchung. Vor allem gestaltete sich die Ausarbeitung brauchbarer Darstellungsvorschriften für die neuen Substanzen mühsam, da das Ergebnis eines jeden Versuchs häufig nur mit Hilfe quantitativer Analysen ermittelt werden konnte.

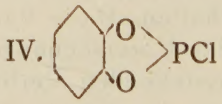
Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Brenzkatechin bilden sich je nach den Versuchsbedingungen folgende drei Verbindungen:



Die unter I angeführte Substanz ist ein Analogon des von R. Anschütz und W. O. Emery[3]) zuerst erhaltenen: Diphenoxyl-phosphorsäuretrichlorids, $(C_6H_5O)_2PCl_3$. Eigentlich ist die Muttersubstanz beider Verbindungen nicht die Phosphorsäure, sondern die Orthophosphorsäure.

Bei der Benennung des neuen Brenzkatechin-Derivats (I) wurde daher von obiger Nomenklatur abgewichen. Der Kürze halber wurde die Bezeichnung Brenzkatechyl-phosphortrichlorid gewählt. Systematisch wäre die Verbindung als o-Phenylen-orthophosphorsäure-trichlorid aufzuführen.

Das Brenzkatechyl-phosphortrichlorid (I) steht zum Brenzkatechyl-phosphormonochlorid (IV):



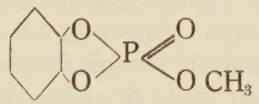
das von W. Knauer[4]), einem Schüler von Michaelis, aufgefunden wurde, in der gleichen Beziehung wie PCl_5 zu PCl_3.

[3]) A. **253**, 111 (1889).
[4]) B. **27**, 2569 (1894).

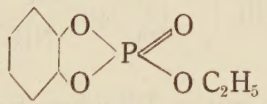
Dieses geht auch aus der Bildungsweise der Verbindung IV hervor, denn man erhält sie aus Brenzkatechin und Phosphortrichlorid. Knauer bezeichnet sie als „sekundäres Brenzkatechin-o-chlorphosphin“[5]).

Bei der Umsetzung des Brenzkatechyl-phosphortrichlorids mit Methyl- und Äthylalkohol erwartete ich Verbindungen vom Typus Bk[6]):$P(OR)_3$ zu erhalten, die als Ester der hypothetischen Säure: $P(OH)_5$ besonderes Interesse geboten hätten. Es erfolgte jedoch die Bildung normaler Phosphorsäureester, wie aus der Abspaltung von Chlorwasserstoff und Alkylhalogeniden und der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ohne weiteres hervorging. Eine Kondensation im ersteren Sinne ließ sich auch nicht durch Zusatz von Pyridin erzwingen, welches bekanntlich Milobedzki und Sachnowski[7]) sowie W. Strecker und R. Spitaler[8]) in sehr glattem Reaktionsverlauf zu Estern der symmetrischen Phosphorigsäure geführt hat. Während Spitaler bei der Darstellung des Triäthylphosphits mit Hilfe von Pyridin nur geringfügige Mengen von Zersetzungsprodukten feststellen konnte, liefern Brenzkatechyl-phosphortrichlorid, Methylalkohol und Pyridin in ätherischer Lösung völlig verschmierte, bräunliche Massen.

Die auf obigem Wege (ohne Pyridin) erhaltenen Ester:
o-Phenylen-methyl-phosphat (V),

V. 

und o-Phenylen-äthyl-phosphat (VI),

VI. 

stellen farblose Öle dar, deren Bildung man sich nach dem Gesagten wohl folgendermaßen zu denken hat:

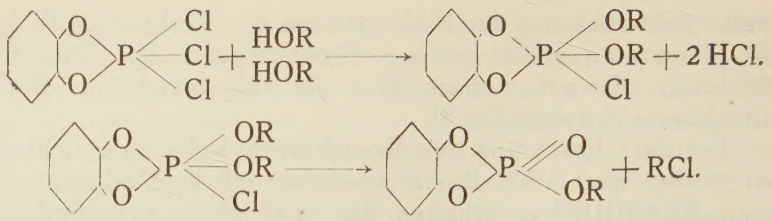
---

[5]) Ich halte diese Benennung für unzweckmäßig, handelt es sich hier doch um eine Verbindung mit Säurechloridcharakter.

[6]) Bk:

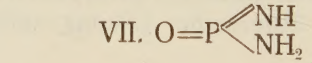
[7]) C. **1918**, I, 911.

[8]) Rud. Spitaler, Diss. Marburg 1926, S. 72.



Dieser Befund zeigt, daß die Einwirkung von Brenzkatechyl-phosphortrichlorid auf Methyl- bzw. Äthylalkohol in erster Linie in einer Umsetzung besteht, bei welcher Salzsäuregas frei wird, und keine Chlorierung stattfindet. Die Bildung von Alkylhalogeniden und das Entstehen der o-Phenylen-alkyl-phosphate ist das Ergebnis eines sekundären Vorgangs.

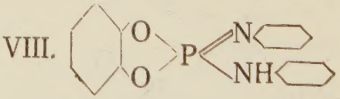
Die Einwirkung von aromatischen primären Aminen auf Brenzkatechyl-phosphortrichlorid führte zu festen Substanzen, die ihrer Struktur nach den Amidinen nahestehen. Man könnte sie auch als Abkömmlinge des Phosphamids (VII):



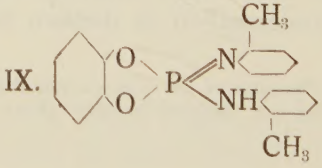
bezeichnen, mit dessen Eigenschaften sie gut übereinstimmen.

Michaelis[9]) hat bereits mit seinen Mitarbeitern Substanzen von diesem Typus aufgefunden und als Phosphazoverbindungen bezeichnet. Mir scheint die im folgenden stets angewandte Benennung als Phosphamidine geeigneter.

Mit Anilin erhielt ich: Brenzkatechyl-di-phenyl-phosphamidin (VIII),

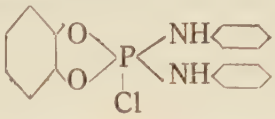


bei der Umsetzung mit o-Toluidin: Brenzkatechyl-di-o-tolyl-phosphamidin (IX),

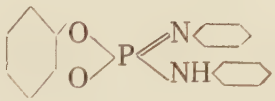


[9]) B. **29**, 716 (1896). — A. **326**, 129 (1903).

Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich folgender: Zunächst wirken zwei Aminmoleküle auf das Brenzkatechyl-phosphortrichlorid ein, und es entsteht:



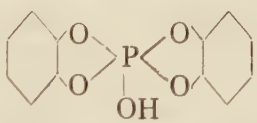
Das noch freie Chloratom wirkt sodann auf einen Aminrest des gleichen Moleküls ein, und es bildet sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff:



Das zweite Produkt (II), das bei der Umsetzung von Brenzkatechin mit Phosphorpentachlorid entsteht, läßt sich auffassen als ein PCl_5, in dem 4 Cl-Atome durch 2 Brenzkatechinreste ersetzt sind. Dementsprechend ist es als Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid (II) bezeichnet worden. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man die Substanz in monomerer oder dimerer Form.

Dem Monochlorid liegt ein bisher unbekanntes heterocyklisches Ringsystem zugrunde. Die Atomgruppierung dieser Verbindung erinnert außerordentlich an diejenige der Spirocyklane oder Spirane[10]). Es ist anzunehmen, daß sich bei geeigneten Abkömmlingen dieser Verbindung stereochemische Isomere auffinden lassen, wie sie L e u c h s[11]) und seine Mitarbeiter für die Spirane nachweisen konnten.

Das vorübergehend auftretende Zersetzungsprodukt der dimeren Form des Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorids ist das Di-o-phenylen-orthophosphat (X):

X. 

Es entsteht, wie aus den Analysenwerten hervorging, durch Liegenlassen des Monochlorids (II) an der Luft, wobei ein Austausch des Chloratoms gegen die Hydroxylgruppe stattfindet. Da es aus der dimeren Form des Di-brenzkatechyl-phosphor-

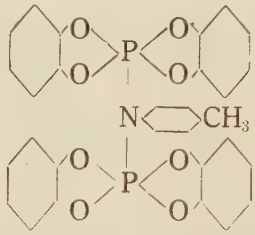
---

[10]) Vgl.: A. v. B a e y e r, B. **33**, 3771 (1900); sowie H. L e u c h s und D a n R a d u l e s c u: B. **45**, 189 (1912).

[11]) B. **45**, 2114 (1912); B. **55**, 2131 (1922).

monochlorids erhalten wurde, dürfte es auch in der dimeren Form vorliegen.

Um das Verhalten des Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorids gegen aromatische Amine zu prüfen, setzte ich die monomere (reaktionsfähigere) Form mit p-Toluidin um. Bemerkenswerterweise entstand hierbei eine Verbindung, der folgende Formel zukommt:

XI. 

Ich nenne sie kurz: Tetra-brenzkatechyl-di-phosphor-p-toluidid (XI). Mit der Formel stimmt auch das Verhalten der Verbindung bei der Verseifung überein. Sie ist demnach als ein Analogon des Diacetanilids aufzufassen.

Das Endprodukt der Umsetzung zwischen Brenzkatechin und Phosphorpentachlorid ist in Formel III wiedergegeben. Es stellt den neutralen Brenzkatechinester der Orthophosphorsäure, das o-Phenylen-orthophosphat, dar. Die Substanz tritt in Form derber Kriställchen auf, die unter dem Mikroskop teilweise als wohlausgebildete 6- oder 4seitige Tafeln von anscheinend rhombischer Symmetrie erscheinen, schmilzt unscharf und unter Zersetzung; Luftfeuchtigkeit führt schließlich zu vollständiger Verseifung. Diese für das o-Phenylen-orthophosphat angeführten Eigenschaften sind charakteristisch für sämtliche von mir dargestellten Ester der Orthophosphorsäure.

Das o-Phenylen-orthophosphat scheint mir insofern theoretisches Interesse zu bieten, als aus seiner Existenz geschlossen werden kann, daß alle 5 Chloratome des Phosphorpentachlorids in gleicher Weise zu reagieren vermögen; und zwar erfolgt diese Reaktion durchweg mit großer Leichtigkeit, so daß hierbei das Orthophosphat das meistbegünstigte Umsetzungsprodukt ist. Mit dieser Behauptung soll nicht soweit gegangen werden, aus der Entstehung des o-Phenylen-orthophosphats die völlige Gleichwertigkeit der 5 Chloratome des Phosphorpentachlorids zu folgern. Spricht dagegen doch vor allem die Beobachtung von J. Meisenheimer und L. Lichtenstadt[12]), die fest-

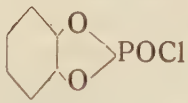
[12]) B. **44**, 356 (1911).

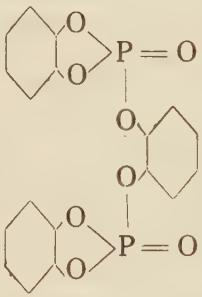
stellten, daß 4 Valenzen des 5wertigen P-Atoms nach den Ecken eines regelmäßigen, umschriebenen Tetraeders gerichtet sind; und die Tatsache, daß die Reaktion zwischen Brenzkatechin und Phosphorpentachlorid bei Zwischenstufen (I und II) festgehalten werden kann.

Im Gegensatz hierzu steht die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Brenzkatechin, die im folgenden besprochen werden soll.

II. Brenzkatechin und Phosphoroxychlorid.

Bei der Umsetzung von Brenzkatechin und Phosphoroxychlorid läßt sich das höchstwahrscheinlich als Zwischenprodukt auftretende Phosphoroxychlorid-Derivat (XII) nicht fassen. Stets gelangt man zum neutralen Brenzkatechinester der Phosphorsäure (XIII).

XII. 

XIII. 

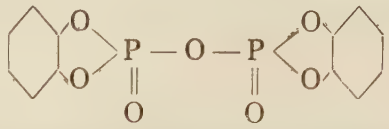
Knauer[13]) hat sich schon vor Jahren mit dieser Reaktion beschäftigt. Er beschreibt den neutralen Ester (XIII) als ein dickflüssiges, farbloses Öl, das im Vakuum über 300° siedet, und das nach seinen Angaben beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in das auf direktem Wege nicht erhältliche Zwischenprodukt der Reaktion (XII) verwandelt wird. Dieses bezeichnet Knauer als sekundäres Brenzkatechin-o-chlor-phosphinoxyd. Zweckmäßiger erscheint mir, mit Rücksicht auf seine Bildungsweise, der Name: Brenzkatechyl-phosphoroxychlorid.

Diese Verbindung steht zum ersten Reaktionsprodukt (I) aus Brenzkatechin und Phosphorpentachlorid in der gleichen Beziehung, wie das Phosphoroxychlorid zum Phosphorpentachlorid. Es lag daher nahe, diesen Zusammenhang durch folgende Umwandlungsreaktion experimentell darzutun:

$$Bk{:}\,PCl_3 \xrightarrow{(COOH)_2} Bk{:}\,POCl.$$

[13]) B. **27**, 2569 (1894).

In der Tat erhielt ich bei der Umsetzung von Brenzkatechyl-phosphortrichlorid (I) mit wasserfreier Oxalsäure ohne Schwierigkeit das Brenzkatechyl-phosphoroxychlorid (XII). Als Nebenprodukt bildete sich bei dieser Reaktion das o-Phenylen-pyrophosphat (XIV):

XIV. 

dessen Entstehung aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$2\ Bk{:}\ POCl \xrightarrow{(COOH)_2} (Bk)_2P_2O_3.$$

Das von mir erhaltene Brenzkatechyl-phosphoroxychlorid stimmte in seinen Eigenschaften mit der von Knauer beschriebenen Substanz bis auf den Schmelzpunkt überein. Während der genannte Autor ihn zu 35° angibt, fand ich ihn bei 58° bis 59°. Ganz besonders mit Rücksicht auf diese Abweichung schien es mir notwendig, zur Identifizierung der beiden Körper die Substanz auch auf dem Wege Knauer's darzustellen. Doch hat es mir trotz mehrfacher Wiederholung des Versuchs nicht gelingen wollen, o-Phenylen-phosphat (XIII) nach Knauer durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Brenzkatechyl-phosphoroxychlorid umzuwandeln. Wählte ich jedoch energischere Bedingungen (Druckrohr), so entstand die erwartete Verbindung. Bei Darstellung auf diesem Wege zeigte sie den Schmelzpunkt 59—60°. Eine Mischschmelzprobe ließ über die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen keinen Zweifel mehr.

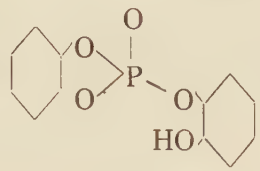
Ferner ergab sich, daß der neutrale Brenzkatechinester der Phosphorsäure (XIII), das o-Phenylen-phosphat, von Knauer tertiäres Brenzkatechin-o-phosphinoxyd genannt, eine schöne, kristalline Verbindung ist, während der genannte Autor sie, wie erwähnt, als dickflüssiges Öl beschreibt.

Der genannte Ester (XIII) zersetzt sich unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit, ähnlich wie dies bereits vom o-Phenylen-orthophosphat berichtet wurde. Dieselbe Beobachtung machten R. Anschütz und W. Posth[14]) beim neutralen Brenzkatechinester der Phosphorigsäure.

Der Zerfall des o-Phenylen-phosphats, welcher sich offenbar stufenweise vollzieht, wurde analytisch verfolgt. Nach den Analysenwerten zu schließen, bildet sich zuerst unter Einwirkung

[14]) B. **27**, 2751 (1894).

von 1 Mol Wasser und Spaltung die nachstehende Verbindung, welche als o-Phenylen-o-oxy-phenyl-phosphat (XV) zu be-

XV. 

zeichnen wäre. Die Zersetzung führt dann anscheinend über 3 als Zersetzungsprodukte auftretende Molekülverbindungen zur Rückbildung von Brenzkatechin und Phosphorsäure.

III. Weitere Ester der Orthophosphorsäure.

Nachdem die Umsetzung von Brenzkatechin und Phosphorpentachlorid den ersten Ester der hypothetischen Orthophosphorsäure: $P(OH)_5$ geliefert hatte, widmete ich mich der Darstellung weiterer Vertreter dieser merkwürdigen Körperklasse. Hierbei zeigte es sich, daß diese Ester anscheinend nur in der aromatischen Reihe existenzfähig sind[15]). In dieser wiederum sind die Derivate des Brenzkatechins leichter erhältlich als diejenigen des Phenols[16]). Immerhin gelang es, den einfachsten aromatischen Orthophosphorsäureester, das Penta-phenyl-orthophosphat $(C_6H_5O)_5P$ zu gewinnen.

Als bester Weg zur Darstellung der gewünschten Verbindungen erschien mir die Umsetzung von Phenolen mit den schon seit langem zugänglichen Esterchloriden, die dem Phosphorpentachlorid entsprechen. In der Tat gelang es mir, ausgehend vom Phenoxyl-phosphortetrachlorid[17]) sowie vom Triphenoxyl-phosphordichlorid[18]) derartige Reaktionen zu verwirklichen:

A. $ArOPCl_4 + 2\,Bk{:}H_2 = Bk{:}\underset{\displaystyle OAr}{\overset{\displaystyle |}{P}}{:}Bk.$

B. $(ArO)_3PCl_2 + Bk{:}H_2 = (ArO)_3P{:}Bk.$

C. $(ArO)_3PCl_2 + 2\,ArOH = (ArO)_5P.$

---

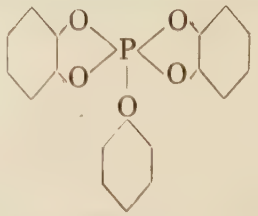
[15]) Versuche, die zu aliphatischen Estern der Orthophosphorsäure hätten führen sollen, sind im experimentellen Teil unter Nr. 2 und 3 beschrieben.

[16]) Orthophosphorsäureester anderer Phenole sind bisher nicht untersucht worden.

[17]) Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery: A. **253**, 109 (1889).

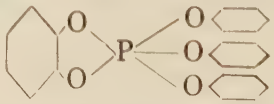
[18]) Darstellung nach W. Autenrieth u. A. Geyer: B. **41**, 146 (1908).

Aus Phenoxyl-phosphortetrachlorid und Brenzkatechin erhielt ich so: Di-o-phenylen-phenyl-orthophosphat (XVI),

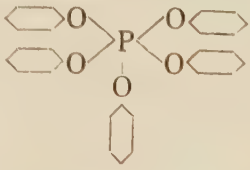
XVI.  vgl. **A.**

Bei der Umsetzung von Tri-phenoxyl-phosphordichlorid mit Brenzkatechin bildete sich:

o-Phenylen-tri-phenyl-orthophosphat (XVII),

XVII.  vgl. **B.**

Triphenoxyl-phosphordichlorid und Phenol setzen sich zu: Penta-phenyl-orthophosphat (XVIII) um,

XVIII.  vergl. **C.**

Die Reihe $PCl_{5-n}(OAr)_n$ (n = 0 – 5).

Die bei der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Brenzkatechin und Phenol aufgefundenen Verbindungen stellen die noch fehlenden Glieder einer Reihe dar, die man ausgehend vom Phosphorpentachlorid durch schrittweisen Ersatz der Chloratome durch Phenolreste ableiten kann. Sie lautet, wenn man anstelle der einzelnen Typen die einfachsten Vertreter einsetzt:

PCl_5; PCl_4OAr[19]); $PCl_3(OAr)_2$[20]); $PCl_2(OAr)_3$[20])[22]); $PCl(:Bk)_2$[23]); $P(OAr)_5$[24]).

$PCl_3:Bk$[21]). $P_2(:Bk)$[25])

[19]) R. Anschütz und W. O. Emery: A. **239**, 311 (1887).
[20]) R. Anschütz u. W. O. Emery: A. **253**, 109 (1889).
[21]) Vgl. Experimenteller Teil Nr. 1.
[22]) W. Autenrieth u. A. Geyer: B. **41**, 146 (1908).
[23]) Vgl. Experimenteller Teil Nr. 6 u. Nr. 7
[24]) Vgl. Experimenteller Teil Nr. 15.
[25]) Vgl. Experimenteller Teil Nr. 9.

Eine vergleichende Betrachtung der Eigenschaften, welche die einzelnen Glieder dieser Aufeinanderfolge darbieten, bestätigt die von W. Autenrieth und W. Meyer[26]) beim Phosphorsulfochlorid gemachte Beobachtung, daß die Geschwindigkeit, mit welcher an Phosphor gebundene Chloratome reagieren, mit Einführung von Aroxylgruppen abnimmt. Besonders deutlich ersichtlich wurde dies bei der Bildung des Pentaphenyl-orthophosphats (XVIII).

Die charakteristischen Eigenschaften der Brenzkatechin- und Phenolester der Orthophosphorsäure, $P(OH)_5$,

(vgl. hierzu die Formeln III, X, XVI, XVII und XVIII).

A. Die Brenzkatechin- und Phenolester der Orthophosphorsäure: sind 1. feste, kristallinische Substanzen, die mikroskopisch kleine 4- oder 6seitige Täfelchen von wahrscheinlich rhombischer Symmetrie bilden; (optisch 2-axig, negativer Charakter der Doppelbrechung, Winkelmessung), haben 2. keinen charakteristischen Schmelzpunkt und sind 3. empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und damit unbeständig.

B. Folgende Regelmäßigkeit ist zu beobachten: Je mehr Phenoxylgruppen sich am P-Atom der Orthophosphate befinden,
   a) je niedriger schmilzt der Körper,
   b) je unbeständiger ist die Verbindung, und
   c) je leichter löst sich die Substanz in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

IV. Anhang.

Zur Gewinnung des Di-o-phenylen-phenyl-orthophosphats (XVI), das sich in der durch Gleichung A angedeuteten Weise darstellen läßt, beschritt ich auch folgenden Weg:

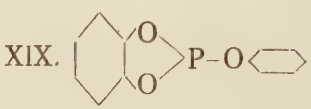
$$ArO.PCl_2\,^{27}) + Bk{:}H_2 = Bk{:}P.OAr \xrightarrow{Cl_2} Bk{:}P(Cl_2).OAr.$$

$$Bk{:}P(Cl_2).OAr \xrightarrow{Bk{:}H_2} Bk{:}P(OAr){:}Bk.$$

[26]) B. **58**, 840 (1925).

[27]) Dargestellt von R. Anschütz und W. O. Emery: A. **239**, 310 (1887).

Hierbei gelangte ich jedoch nur bis zum o-Phenylen-phenyl-phosphit (XIX).

XIX. 

Diese Verbindung bietet insofern theoretisches Interesse, als sie den ersten gemischten aromatischen Ester der symmetrischen Phosphorigsäure darstellt. Das o-Phenylen-phenyl-phosphit ist ein kristallinisches Produkt, einmal flüssig, wird es schwierig wieder fest. Es ist sehr wasserempfindlich. Dieses ist verständlich, wenn man bedenkt, daß es der Ester von 3 Verbindungen mit Säurecharakter ist: nämlich der Phosphorigsäure, des Phenols und des Brenzkatechins. Beim Behandeln des Phosphits mit Chlor zeigte es sich, daß n i c h t die gewünschte Addition an Phosphor eintrat; vielmehr erfolgte Kernsubstitution, wobei Produkte erhalten wurden, wie sie Th. Z i n c k e und F. K ü s t e r[28]) bei der Einwirkung von Chlor auf Brenzkatechin in Eisessiglösung beobachtet haben. Hiervon überzeugte mich eine genaue Wiederholung der von den genannten Autoren angegebenen Versuche. Dabei verwandte ich anstelle von Eisessig als Lösungsmittel ein Gemisch von Äther und Tetrachlorkohlenstoff, das bei meinen ursprünglichen Versuchen zur Verdünnung gedient hatte. Unabhängig von der Natur des Lösungsmittels konnte ich die Beobachtungen von Th. Z i n c k e und F. K ü s t e r bis in die letzten Einzelheiten bestätigt finden.

Das o-Phenylen-phenyl-phosphit (XIX) entsteht auch aus Di-phenoxyl-phosphormonochlorid, $(C_6H_5O)_2PCl$[29]) und Brenzkatechin, die ich ursprünglich hatte aufeinander einwirken lassen, um auf diesem Wege folgende Reaktion zu verwirklichen:

$$2(ArO)_2PCl + Bk{:}H_2 \longrightarrow [(ArO)_2P]_2{:}Bk.$$
$$[(ArO)_2P]_2{:}Bk + 2Cl_2 \rightarrow [(ArO)_2PCl_2]_2{:}Bk.$$
$$[(ArO)_2PCl_2]_2{:}Bk + 2Bk{:}H_2 \rightarrow [(ArO)_2P{:}Bk]_2{:}Bk.$$

Ich verfolgte also hierbei das Ziel, weitere Orthophosphorsäureester aufzubauen. Die Reaktion nimmt jedoch, wie die erhaltenen Produkte zeigen, einen anderen Weg. Allem An-

[28]) B. **21**, 2723 (1888).
[29]) Dargestellt von R. A n s c h ü t z u. W. O. E m e r y: A. **239**, 310 (1887).

scheine nach bildet sich das o-Phenylen-phenyl-phosphit im Sinne folgenden Schemas:

$$2(ArO)_2PCl + Bk{:}H_2 \longrightarrow \begin{matrix}(ArO)_2P\\(ArO)_2P\end{matrix}\!\!>Bk.$$

$$\begin{matrix}(ArO)_2P\\(ArO)_2P\end{matrix}\!\!>Bk< \begin{matrix}\rightarrow ArO.P{:}Bk\\ \rightarrow (ArO)_3P.^{30});^{31}).\end{matrix}$$

Ausgehend von der als Zwischenprodukt angenommenen Verbindung hatte ich, wie oben schematisch angedeutet, gehofft, durch Chloraddition und Umsetzung mit Phenolen weitere Ester der Orthophosphorsäure zu erhalten. Durch den überraschenden Ablauf der Reaktion war solchen Versuchen jedoch der Boden entzogen.

Dioxan-1,4 als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen.

$$\begin{matrix}CH_2—O—CH_2\\ |\qquad\quad |\\ CH_2—O—CH_2.\end{matrix}$$ Fp. 11°; Kp. 101,3°.

Bei der Bearbeitung der schwer löslichen Substanzen, die ich im Laufe meiner Untersuchungen darstellte, hat mir das Dioxan-1,4 als Lösungsmittel gute Dienste geleistet. Diese Verbindung hat höchstwahrscheinlich Lourenço[32]) bereits im Jahre 1860 unter Händen gehabt. Würtz[33]) hat das „Dioxyäthylen" kurze Zeit darauf näher untersucht. Das Dioxan, welches Faworski[34]) aus Glykol und Schwefelsäure darzustellen lehrte, erkannte Angelo Knorr[35]) als wertvolles Lösungsmittel. Das im Laboratorium oder in der Industrie nach Faworski bereitete Dioxan enthält als Hauptverunreinigung das Äthylenacetal des Acetaldehyds.

Soll das Dioxan lediglich zum Umkristallisieren organischer Substanzen[36]) Verwendung finden, so wird die genannte Beimengung eher angenehm als störend empfunden, da sie den Schmelzpunkt des Lösungsmittels von 11° auf etwa 4.5° herab-

---

[30]) Dargestellt von R. Anschütz u. W. O. Emery: A. **239**, 310 (1887).

[31]) Einzelheiten über meine Beobachtungen befinden sich im experimentellen Teil.

[32]) A.ch. (3) **67**, 288 (1863).

[33]) A.ch. (3) **69**, 323 (1863).

[34]) C. **1907**, I, 15.

[35]) Es ist durch DRP. 431 249 der J. G. Farbenindustrie A.-G. geschützt, von der es zu beziehen ist.

[36]) Da Dioxan über Natrium getrocknet werden kann, so lassen sich selbst hochgradig wasserempfindliche Substanzen aus diesem Lösungsmittel durch Umkristallisieren reinigen.

drückt. Handelt es sich dagegen um Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan, so wird man meist die Reinigung des Lösungsmittels nicht scheuen, die mit Hilfe einer Hahnschen Kolonne[37]) durch fraktionierte Destillation bewirkt werden kann. Aus dem technischen Produkt gewinnt man so unschwer etwa 33 % reines Dioxan. Nach meinen Erfahrungen beschränkt die Neigung des Dioxans zur Bildung von Oxoniumverbindungen seine Verwendung zur Molekulargewichtsbestimmung nicht unerheblich.

Bei der Bestimmung der Konstanten des Dioxans fand ich für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung: $K_\varkappa = 4950$[38]), für die molekulare Siedepunktserhöhung: $K_\varepsilon = 2200$[38]).

Solange ich weder über größere Mengen von rohem Dioxan noch über eine Hahnsche Kolonne verfügte, habe ich mit Hilfe eines über Natrium getrockneten Präparats, das Herr Dr. Anschütz durch das Privatlaboratorium I des Chemischen Instituts der Universität Berlin erhalten hatte, einige Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung dieses Materials ($d_4^{20} = 1{,}0270$; Fp. = 5,4°) ergab sich auf Grund der Formel: $K_\varkappa = M\,P.\triangle/p$ aus folgenden Versuchen:

a) Naphthalin.

M = 128, P = 16,01. I. p = 0,3212, $\triangle$ = 0,718, K = 4581.
II. p = 0,4747, $\triangle$ = 1,048, K = 4524.

b) Acenaphthen.

M = 154, P = 14,93. I. p = 0,2747. $\triangle$ = 0,550, K = 4603.
II. p = 0,4103, $\triangle$ = 0,820, K = 4595.

c) Tribrom-phenol.

M = 331, P = 13,68. p = 0,2418, $\triangle$ = 0,367, K = 6875.

Bei der Anwendung von Tribrom-phenol ergab sich für K ein gänzlich ausgefallener Wert (6875), der auf den Eintritt von Störungen zurückgeführt werden muß. In erster Linie dürfte hier wohl die Bildung einer Oxonium-Verbindung aus Tribromphenol und Dioxan eine Rolle spielen.

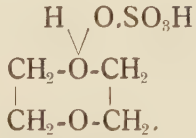
Aus den unter a) und b) aufgeführten Versuchsergebnissen errechnet sich als abgerundeter Mittelwert: $K_\varkappa = 4575$; er stimmt nach einer Privatmitteilung von Herrn Dr. Rubens, Privatassistenten am Privatlaboratorium I des Chemischen In-

[37]) B. 43, 419 (1910).
[38]) K gibt die Gefrierpunktserniedrigung (Siedepunktserhöhung) durch 1 Mol in 1 g Lösungsmittel an.

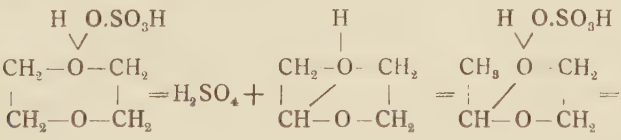
stituts der Universität Berlin, mit der von ihm gefundenen Zahl (4500) befriedigend überein; doch kommt diesem Werte natürlich nur eine beschränkte Bedeutung zu.

Über die Bildung des Dioxans-1,4, des Äthylenacetals und des Acetaldehyds bei der Einwirkung von 4proz. Schwefelsäure auf Äthylenglykol.

Im Verlaufe seiner Arbeit nimmt Faworski[39]) Stellung zu der Frage der Umwandlung des Äthylenglykols in Acetaldehyd. Da ich anderer Meinung bin, führe ich zunächst Faworski's Theorie an, bevor ich meine Ansicht äußere. Nach den Untersuchungen des russischen Forschers verläuft die Darstellung des Dioxans aus Äthylenglykol und 4proz. Schwefelsäure analog derjenigen des Diäthyläthers. Als erste Umsetzungsprodukte entstehen Ätherschwefelsäuren, welche weiterhin das Dioxan liefern. Dieses bildet dann mit H_2SO_4 eine Oxoniumverbindung:



Sie ist eine sehr hygroskopische, kristallinische Masse vom Fp. 101° und wird von Wasser in ihre Bestandteile zersetzt. Die Oxoniumverbindung geht stufenweise in Äthylenacetal und schließlich in das Endprodukt der Umsetzung, den Acetaldehyd über. Folgendes Schema soll den Gang der Reaktionen näher verdeutlichen:



Der Schwefelsäureester des Glykols liefert daraufhin von neuem Dioxan; dieses wieder das Oxoniumderivat mit H_2SO_4 usf.

[39]) C. 1907 I, 16.

Meiner Meinung nach entsteht bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf Äthylenglykol zunächst Glykolmonoschwefelsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2.O.SO_3H \\ | \\ CH_2.OH. \end{array}$$

Aus dieser gehen A. Dioxan und B. Acetaldehyd hervor.

A. Wirken 2 Moleküle des Esters aufeinander ein, so erhält man Dioxan:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}O|SO_3H \quad HO|CH_2 \\ | \qquad + \qquad | \\ CH_2|OH \quad HO_3S|O\text{-}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{-}O\text{-}CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2\text{-}O\text{-}CH_2 \end{array} + 2H_2SO_4.$$

Diese Umsetzung entspricht der Ätherdarstellung.

B. Wird aus 1 Molekül Glykolmonoschwefelsäure H_2SO_4 abgespalten, dann tritt ein Körper auf, der folgendermaßen zu schreiben wäre:

$$\begin{array}{l} CH_2O|SO_3H \\ | \qquad | \\ CH_2-|OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{-}O\text{-}\ ^{40}) \\ | \\ CH_2\text{-} \end{array} + H_2SO_4.$$

Durch Absättigen der freien Valenzen könnte aus dieser Verbindung Äthylenoxyd entstehen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \quad >O. \\ CH_2 \end{array}$$

Dieses halte ich jedoch für unwahrscheinlich. Ist doch das Äthylenoxyd im Vergleich zu seiner isomeren Karbonylverbindung nicht so beständig wie diese und nach den Untersuchungen von Berthelot[41])[42]) und Delépine[42]) als endotherme Verbindung zu betrachten, welche unter Entwicklung ihrer aufgespeicherten Energie in die energieärmere Verbindung, den Acetaldehyd, übergeht. Beim Vergleich der Verbrennungswärmen wurden z. B. von den genannten Autoren folgende Werte gefunden:

1 g Äthylenoxyd 6870 cal
1 g Acetaldehyd 6338 cal.

---

[40]) Eine ähnliche Formel hat Tiffeneau aufgestellt (C. **1907**, I, 160).
[41]) A.ch. [5] **27**, 374 (1882).
[42]) C. r. **129**, 920 (1899).

Das Zwischenprodukt $\begin{matrix} CH_2.O \\ | \\ CH_2- \end{matrix}$ erleidet vielmehr eine intramolekulare Umlagerung und geht in den Acetaldehyd über.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO. \end{matrix}$$

Die Reaktion B. hat Ähnlichkeit mit der merkwürdigen Pinakolinumlagerung. Ersetze ich die H-Atome durch CH_3-Gruppen, so erhalte ich an Stelle des Acetaldehyds Pinakolin:

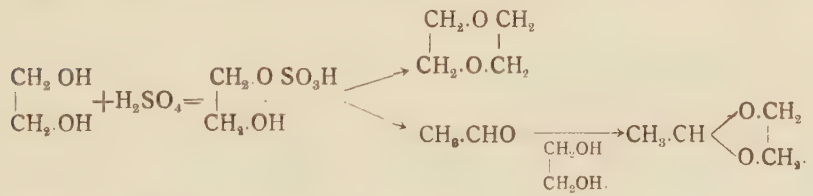
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad C\text{-}CO.CH_3.$$

In seiner Abhandlung: „Ein Beitrag zur Kenntnis der Pinakolinumlagerung" hält nun Meerwein[43]) die Äthylenoxyde auch nicht für die Zwischenglieder bei der Bildung der Pinakoline. Zu demselben Ergebnis kommt Tiffeneau[44]) auf Grund seiner Untersuchungen.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß man schon vor Faworkis Arbeit festgestellt hat, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Glykole bisweilen Diäthylenoxyde (α-Pinakoline) und Aldehyde bzw. Ketone (β-Pinakoline) entstehen.[45])

Durch Einwirkung von Äthylenglykol auf Acetaldehyd erhält man unter Wasser-Austritt Äthylenacetal, welches Würtz[46]) auf diese Weise herstellte und als Äthylen-Äthylidenoxyd bezeichnete:

Fasse ich meine Überlegungen kurz zusammen, so kann ich folgendes Reaktionsschema aufstellen:



[43]) A. **396**, 212 (1913).
[44]) A. ch. [8] **10**, 346 und 375 (1905).
[45]) Th. Zincke und Mitarbeiter in A. **216**, 296 (1882); R. Stoermer und Mitarbeiter in B. **39**, 2288 (1906).
[46]) A. **120**, 328 (1861).

Wie aus vorstehenden Ausführungen ersichtlich ist, besteht der Hauptunterschied von Faworskis und meiner Ansicht darin, daß nach jenem Forscher bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Glykol zuerst Äthylenacetal entsteht, aus dem Acetaldehyd hervorgeht, während ich das Acetal für das Endprodukt halte.

Experimenteller Teil.

Der experimentelle Teil gliedert sich entsprechend den im theoretischen Teil gegebenen Darlegungen folgendermaßen:

I. Brenzkatechin und Phosphorpentachlorid.

A. Brenzkatechyl-phosphortrichlorid und Umwandlungsprodukte.

Nr. 1 Brenzkatechyl-phosphortrichlorid.
Nr. 2 Brenzkatechyl - phophortrichlorid und Methylalkohol.
Nr. 3 Brenzkatechyl-phosphortrichlorid und Äthylalkohol.
Nr. 4 Brenzkatechyl-phosphortrichlorid und Anilin.
Nr. 5 Brenzkatechyl-phosphortrichlorid und o-Toluidin.

B. Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid.

Nr. 6 Die monomere Form.
Nr. 7 Die dimere Form.
Nr. 8 Di-Brenzkatechyl-phosphormonochlorid (Nr. 6) und p-Toluidin.

C. Nr. 9 o-Phenylen-orthophosphat.

II. Brenzkatechin und Phosphoroxychlorid.

Nr. 10 o-Phenylen-phosphat.
Nr. 11 Brenzkatechyl-phosphoroxychlorid.
Nr. 12 o-Phenylen-pyrophosphat.

III. Weitere Ester der Orthophosphorsäure (vgl. C. Nr. 9).

Nr. 13 Di-o-phenylen-phenyl-orthophosphat.
Nr. 14 o-Phenylen-tri-phenyl-orthophosphat.
Nr. 15 Penta-phenyl-orthophosphat.

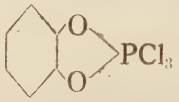
IV. Anhang.

Nr. 16 o-Phenylen-phenyl-phosphit.
Nr. 17 Dioxan als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Brenzkatechin und Phosphorpentachlorid.

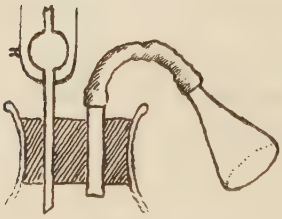
A. Brenzkatechyl-phosphortrichlorid und Umwandlungsprodukte.

Nr. 1. Brenzkatechyl-phosphortrichlorid.

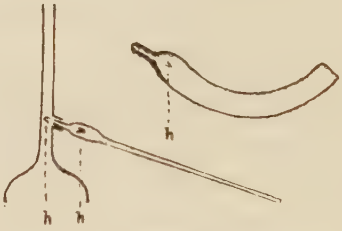


Diese Verbindung wird folgendermaßen dargestellt:

52 g Phosphorpentachlorid werden in einem weithalsigen Kolben in 400 ccm trocknem Benzol suspendiert und allmählich (in 3 Stdn.) unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit ⅓ der äquimolekularen Menge Brenzkatechin (22 g) versetzt. Das Reaktionsgefäß ist mit einem Rückflußkühler sowie vermittels eines Gummischlauchs mit einem Erlenmeyerkolben verbunden (s. Fig. 1). Letzterer wird mit Brenzkatechin beschickt, das



Figur 1.



Figur 2.
h = Glashaken zum Anbringen von Spiralfedern, die Kolben und Vorlage zusammenhalten.

durch Anheben des Kolbens in kleinen Portionen der Suspension des Phosphorpentachlorids in Benzol zugesetzt wird. Nach Zugabe des gesamten Brenzkatechins und nach Abflauen der zunächst stürmischen Entwicklung von Chlorwasserstoff erhitzt man das Reaktionsgemisch zum Sieden, bis es eine gelbe Lösung darstellt, und kein Salzsäuregas mehr entweicht. Hierauf verjagt man das Benzol und unterwirft den Rückstand, der nach dem Abtreiben des Lösungsmittels fest wird, der Destillation unter vermindertem Druck. Zweckmäßig verwendet man hierzu einen Kolben mit auswechselbaren, eingeschliffenen Vorlagen, wie ihn Figur 2 veranschaulicht[47]). Bei der Destillation

[47]) Eine ähnliche Kolbenform hat, wie ich später feststellte, W. O. Emery (B. **24**, 596 [1891]) in Vorschlag gebracht.

geht zunächst das überschüssig angewandte Phorphorpentachlorid über. Sodann erhält man folgende beiden Fraktionen:

Fraktion I: Kp_{11} 132° (160°)[47a]).
Fraktion II: Kp_{11} 194° (220°).

Fraktion I, das Brenzkatechyl-phosphortrichlorid, stellt das Hauptprodukt der Reaktion dar (Ausbeute etwa 55% d. Theorie). Die Substanz geht als gelblich gefärbtes Öl über, das beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse vom Schmelzpunkt 61—62° erstarrt. Die Verbindung ist außerordentlich wasserempfindlich, schwer löslich in Petroläther und Benzin, löslich in Benzol und leicht löslich in Äther. Sie kristallisiert aus einem Gemisch von 4 Teilen Benzol und 1 Teil Äther in Form feiner weißer Nadeln. Man hüte sich, etwas von der Substanz mit der Haut in Berührung zu bringen, da dies zu schweren Ekzemen Veranlassung gibt.

I 0,1813 g Sbst.: 0,1967 g CO_2, 0,0398 g H_2O[48]).
II 0,2755 g „ : 0,3077 g CO_2, 0,0529 g H_2O[48]).
III 0,1074 g „ : 0,1881 g AgCl, 0,0488 g $Mg_2P_2O_7$[49]).
IV 0,1989 g „ : — 0,0898 g $Mg_2P_2O_7$[49]).

$C_6H_4O_2Cl_3P$.	Ber.	C 29,3;	H 1,6;	Cl 43,3;	P 12,6.
	Gef. I	29,6	2,5	—	—
	II	30,5	2,1	—	—
	III	—	—	43,3	12,7.
	IV	—	—	—	12,6.

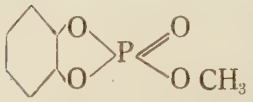
Fraktion II ist das Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid; es entsteht in 28%iger Ausbeute. Näheres über diese Verbindung findet sich unter Nr. 6.

[47a]) Die eingeklammerten Zahlen, die auf die Angaben von Siedepunkten folgen, bezeichnen in dieser Arbeit stets die Temperaturen des Heizbades.

[48]) Wegen der außergewöhnlichen Wasserempfindlichkeit der Substanz ist es schwer, gutstimmende Analysenwerte von ihr zu erhalten.

[49]) Chlor- und Phosphorbestimmungen bei Substanzen mit Säurechloridcharakter führte ich meist derart aus, daß die Verbindungen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im offenen Erlenmeyerkolben (Höhe 15 cm, unterer Durchmesser 7 cm, oberer Durchmesser 1,5 cm) mit eingeschliffenem Steigrohr (1,10 m) einige Stunden im Wasserbade erhitzt wurden. Kerngebundenes Chlor konnte ich nach meiner Methode nicht nachweisen. Ich hatte so oft einen Fingerzeig für Konstitutionsermittlungen.

Nr. 2. o-Phenylen-methyl-phosphat.

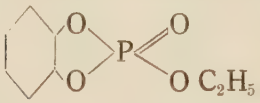


5 g Brenzkatechyl-phosphortrichlorid (Nr. 1) löst man in 20 ccm trocknem Äther. Hierzu gibt man innerhalb 1 Stde. tropfenweise eine Mischung der dreifach äquimolekularen Menge Methylalkohol (2 g) und 20 ccm Äther. Während der Umsetzung entweicht Chlormethyl und Salzsäuregas[50]). Gegen Ende der Reaktion erwärmt man zum Sieden, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Darauf verjagt man den Äther und destilliert das zurückbleibende, schwach bräunlich gefärbte Öl im Vakuum. Unter 11 mm Druck erhält man bei 148° (175°) das o-Phenylen-methyl-phosphat als farbloses, dickflüssiges, charakteristisch riechendes Öl. Die Verbindung ist schwer löslich in Petroläther und Benzin, löslich in Benzol und Xylol und leicht löslich in Äther.

Sie ist unbeständig und verfärbt sich allmählich.

0,1748 g Sbst.: 0,2887 g CO_2, 0,0612 g H_2O.
$C_7H_7O_4P$. Ber.: C 45,1 H 3,8.
Gef.: 45,0 3,9.

Nr. 3. o-Phenylen-äthyl-phosphat.



Bei der Darstellung dieses Körpers verfährt man nach der unter Nr. 2 angegebenen Methode[51]).

Die Substanz siedet unter 12 mm Druck bei 157°. Das o-Phenylen-aethyl-phosphat zeigt in seinem Aussehen sowie in seinen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Methylester (Nr. 2).

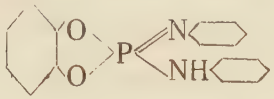
0,2042 g Sbst.: 0,1132 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_8H_9O_4P$. Ber.: P 15,5.
Gef.: 15,5.

---

[50]) Die entweichenden Gase wurden in ein mit Wasser gefülltes Azotometer geleitet. Der ungelöst bleibende Anteil, war ein ätherisch riechendes Gas, das mit grünumsäumter Flamme brannte und sich hierdurch als Methylchlorid zu erkennen gab.

[51]) Das entstehende Äthylchlorid wurde in der bei Nr. 2 angegebenen Weise nachgewiesen.

Nr. 4. Brenzkatechyl-di-phenyl-phosphamidin.



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

Zu einer Lösung von 6 g Brenzkatechyl-phosphortrichlorid in 30 ccm trocknem Benzol läßt man allmählich unter Wasserausschluß, unter Eiskühlung und unter Umschütteln 14 g Anilin (in 30 ccm trocknem Benzol) tropfen. Nach Zugabe des Anilins wird 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Hierauf saugt man vom abgeschiedenen Anilinchlorhydrat noch warm ab, um ein Ausfallen des Phosphamidins zu vermeiden. Dieses scheidet sich dann aus dem Filtrat beim Erkalten in Form feiner Kristalle ab, deren Menge durch Einengen noch vermehrt werden kann.

Durch Abnutschen und Waschen mit Äther wird das Brenzkatechyl-di-phenyl-phosphamidin analysenrein erhalten. Es schmilzt bei 242—244° unter geringer Zersetzung und ist fast oder kaum löslich in Äther, Dioxan[52]), Benzol, Xylol und Alkohol. Wasser, verdünnte und konzentrierte Natronlauge und Salzsäure wirken nicht auf es ein, wie das bereits M i c h a e l i s und seine Mitarbeiter[53]) für die von ihnen dargestellten Verbindungen dieses Typs gezeigt haben.

I 0,1261 g Sbst.: 9,9 ccm N (20°, 747 mm).
II 0,1496 g „ : 11,7 ccm N (19°, 746 mm).
III 0,1087 g „ : 8,55 ccm N (23°, 750 mm).
IV 0,1365 g „ : 0,0483 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{18}H_{15}O_2PN_2$. Ber.: N 8,7; P 9,6.
Gef.: I 8,8 —
II 8,7 —
III 8,7 —
IV — 9,9.

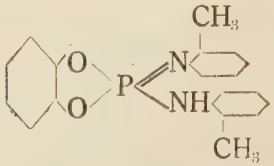
Molekulargewichtsbestimmung: Ich machte die Bestimmung nach der Methode von K. R a s t[54]), wegen der Schwerlöslichkeit des Phosphamidins in Benzol und Dioxan.

0,0267 g Sbst. in 0,2891 g Kampher: $\Delta = 13°$.
$C_{18}H_{15}O_2PN_2$. Ber.: M 322. Gef.: M 284.

---

[52]) B. **59**, 2844 (1926)
[53]) A. **326**, 129 (1903); B. **29**, 716 (1896).
[54]) B. **55**, 1051, 3727 (1922).

Nr. 5. Brenzkatechyl-di-o-tolyl-phosphamidin.



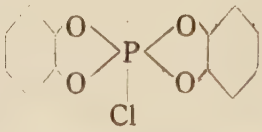
Das Brenzkatechyl-di-o-tolyl-phosphamidin ähnelt in seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften durchaus Nr. 4 und wird auch entsprechend dargestellt.

Es schmilzt bei 226—228° unter geringfügiger Zersetzung.

0,1288 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 751 mm).
$C_{20}H_{19}O_2PN_2$. Ber.: N 8,0; Gef.: 7,8.

B. Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid.

Nr. 6. Die monomere Form des Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorids.



Die zurzeit beste Methode zur Darstellung dieser Verbindung stellt folgendes Verfahren dar:

Zu einer Lösung von 41 g Phosphorpentachlorid in 250 ccm trocknem Benzol, das man unter Rückfluß schwach sieden läßt, gibt man aus einem Tropftrichter eine Auflösung von 22 g Brenzkatechin in 80 ccm absolutem Äther. Nachdem alles Brenzkatechin zugegeben ist, erwärmt man noch so lange, bis die durch die Reaktion bedingte Salzsäureentwicklung aufgehört hat[55]).

Beim Erkalten fällt das Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid nach einiger Zeit in nadelförmigen Kristallen aus, die von der Mutterlauge unter Feuchtigkeitsschutz getrennt werden. Man benutzt hierzu vorteilhaft eine Glasnutsche mit senkrechter Wandung, die mit Gummistopfen und Chlorcalciumrohr versehen ist.

Nach dem Waschen mit Äther zeigt die Substanz bereits nahezu den richtigen Schmelzpunkt. Völlig rein erhält man sie durch Vakuumdestillation. Engt man die Mutterlauge ein, so

[55]) Während des Brenzkatechinzusatzes schied das Reaktionsgemisch bisweilen Kristalle ab, die beim weiteren Erhitzen wieder in Lösung gingen.

läßt sich die Ausbeute noch erhöhen; man erhält dabei als Nebenprodukt das Brenzkatechyl-phosphortrichlorid (Nr. 1).

Die Vakuumdestillation des Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorids nimmt folgenden charakteristischen Verlauf: Bei 180—200° Badtemperatur sublimiert die Verbindung im Kolben (Fig. 2) in zentimeterlangen Nadeln, die beim höheren Erhitzen schließlich zusammensintern und schmelzen. Unter 11 mm Druck destilliert das Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid bei 194° (225°) als farbloses Öl, das zum größten Teile wieder zu zentimeterlangen Nadeln erstarrt.

Das Chlorid ist sehr wasserempfindlich und schwer löslich in Petroläther und Benzin und löslich in Benzol, Xylol und Äther. Aus 1 Teil Äther und 3 Teilen Benzol kristallisiert es in Nadeln vom Schmelzpunkt 166—168°.

I 0,1190 g Sbst.: 0,2206 g CO_2, 0,0350 g H_2O[56]).
II 0,1470 g „ : 0,0739 g AgCl, 0,0579 g $Mg_2P_2O_7$.
III 0,1290 g „ : 0,0513 g $Mg_2P_2O_7$.
IV 0,1482 g „ : 0,0582 g $Mg_2P_2O_7$[57]).

$C_{12}H_8O_4PCl$.	Ber.:	C 51,0;	H 2,9;	Cl 12,5;	P 11,0.
	Gef.: I	50,6	3,3	—	—.
	II	—	—	12,4	11,0.
	III	—	—	—	11,1.
	IV	—	—	—	10,9.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopische Methode):

P = 16,90 g Benzol; p = 0,2089 g; △= 0,209.
P = 16,90 g „ ; p = 0,2954 g; △= 0,280.
$C_{12}H_8O_4PCl$. Ber.: M 283. Gef.: M 302, 318.

Das Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid läßt sich auch aus dem Brenzkatechyl-phosphortrichlorid darstellen (Apparatur Nr. 1):

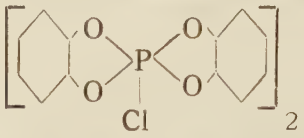
Man löst 13,5 g Brenzkatechyl-phosphortrichlorid in 75 ccm trocknem Benzol und gibt hierzu allmählich in 2 Stdn. 6 g Brenzkatechin ohne zu ermärmen. Nach 1 Stde. beginnt die Abscheidung einer feinen Kristallisation. Wenn alles Brenzkatechin zugegeben ist, und die Chlorwasserstoffentwicklung träger wird, erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbade, bis die Kristalle gelöst sind, und kein Salzsäuregas mehr ent-

[56]) Analyse von Herrn stud. phil. Franz Berndt.
[57]) Analyse von Herrn stud. phil. Fritz Bergmann.

weicht. Beim Erkalten scheidet sich das Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid in nadelförmigen Kristallen ab.

0,0903 g Sbst.: 0,0462 g AgCl.
$C_{12}H_8O_4PCl$. Ber.: Cl 12,5. Gef.: 12,7.

Nr. 7. Die dimere Form des Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorids.



22 g Brenzkatechin versetzt man in der unter Nr. 1 beschriebenen Apparatur mit 500 ccm trocknem Benzol und gibt hierzu innerhalb 3 Stdn. 41 g Phosphorpentachlorid. Es findet eine lebhafte Einwirkung unter Chlorwasserstoffabspaltung statt. Zum Schlusse wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis beide Reagenten gelöst sind und die Salzsäureentwicklung beendet ist.

Aus der klaren, gelben Reaktionsflüssigkeit vertreibt man sodann das Benzol, bis sich das Reaktionsprodukt in prachtvollen, farblosen Kristallen abscheidet. Diese nutscht man unter Feuchtigkeitsschutz ab (vgl. Nr. 6) und wäscht nacheinander mit Benzol und Äther. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Benzin erhält man das dimere Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid als eine feine, weiße Kristallisation. Das Produkt schmilzt unscharf und unter Zersetzung zwischen 180—210°.

I 0,0992 g Sbst.: 0,1833 g CO_2, 0,0299 g H_2O.
II 0,1600 g „ : 0,0834 g AgCl[58]).
III 0,1530 g „ : 0,0795 g AgCl[59]).
IV 0,1117 g „ : 0,0441 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_8O_4PCl$. Ber.:	C 51,0;	H 2,9;	Cl 12,5;	P 11,0.
Gef.: I	50,4	3,4	—	—
II	—	—	12,9	—
III	—	—	12,9	—
IV	—	—	—	11,0.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopische Methode in Benzol):

P = 18,79 g; p = 0,1352 g; △ = 0,064.
$(C_{12}H_8O_4PCl)_2$. Ber.: M 565, Gef.: M 573.

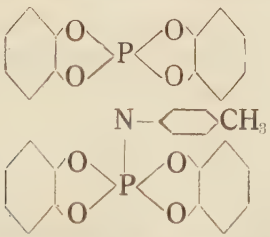
---

[58]) Analyse von Herrn stud. phil. Fritz Dersch.
[59]) Analyse von Herrn stud. phil. Hans Walbrecht.

Das Dimere des Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorids ist empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, wenn auch bei weitem weniger als das Monomere. Nach einigen Tagen, in denen die Luft freien Zutritt zu der Verbindung hatte, schmolz diese wesentlich höher (245—255°). Die Analyse lieferte Werte, welche die Zusammensetzung [(Bk:)$_2$P.OH]n wahrscheinlich machen, (n = 1, od. 2).

0,1025 g Sbst.: 0,2035 g CO_2; 0,0335 g H_2O.
$C_{12}H_9O_5P$. Ber.: C 54,5; H 3,4.
Gef.: 54,1 3,7.

Nr. 8. Tetra-brenzkatechyl-di-phosphor-p-toluidid.



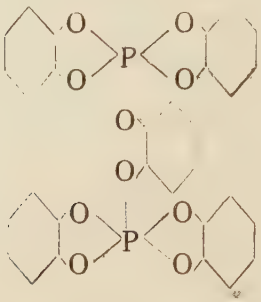
Diese Verbindung, der ich der Kürze halber obigen Namen beilegen möchte, erhielt ich durch Umsetzung von 6,3 g Di-brenzkatechyl-phosphormonochlorid (Nr. 6) mit der di-äquimolekularen Menge (4,7 g) p-Toluidin in absolutem Äther. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend der unter Nr. 4 gegebenen Vorschrift. Die Verbindung scheidet sich aus der ätherischen Flüssigkeit in schwach gelblichen Kristallen ab, die nach dem Waschen mit Äther der Analyse unterworfen wurden.

0,1311 g Sbst.: 0,0486 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{31}H_{23}O_8NP_2$. Ber.: P 10,4.
Gef.: 10,3.

Das Tetrabrenzkatechyl-di-phosphor-p-toluidid schmilzt unscharf zwischen 136—144° und ist fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther und Benzol.

Durch Behandlung mit heißem Wasser wird die Substanz teilweise verseift. Das hierbei auftretende Brenzkatechin ließ sich mit Hilfe von Ferrichlorid nachweisen, dabei deutete der violette Farbton der entstandenen Molekülverbindung auf die Anwesenheit einer basischen Beimengung hin (p-Toluidin). Nach dem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure ließ sich Phosphorsäure nachweisen.

C. Nr. 9. o-Phenylen-orthophosphat.



10 g Phosphorpentachlorid versetzt man mit 30 ccm trocknem Benzol und gibt hierzu auf einmal 12 g Brenzkatechin unter Wasserausschluß. Es findet sofort Einwirkung unter lebhafter Salzsäureentwicklung statt. Sobald die Umsetzung träger wird, erwärmt man so lange zum Sieden, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht.

Schon während der Umsetzung scheidet sich das o-Phenylen-orthophosphat in feinen, weißen Kristallen ab.

Unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit nutscht man die Kristallisation ab und wäscht mit Äther nach. Die Ausbeute ist quantitativ.

In den meisten Lösungsmitteln ist das o-Phenylen-orthophosphat schwer löslich. Aus Xylol umkristallisiert und mit Äther gereinigt, stellt es derbe Kriställchen dar, die unter dem Mikroskop teilweise als wohlausgebildete sechs- und vierseitige Tafeln von wahrscheinlich rhombischer Symmetrie erscheinen.

Die Substanz schmilzt unscharf und unter Zersetzung zwischen 200° und 240°. Das o-Phenylen-orthophosphat ist unbeständig. Die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit führt in einigen Tagen zu vollständiger Zersetzung. Diese Verseifung wurde durch methylalkoholische Kalilauge vollständig hervorgerufen und quantitativ verfolgt, wobei Ergebnisse erzielt wurden, welche ebenso wie die nachstehenden Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die obige Formel bestätigen.

I 0,0802 g Sbst.: 0,1761 g CO_2; 0,0237 g H_2O.
II 0,1962 g „ : 0,4273 g CO_2; 0,0725 g H_2O.
III 0,1374 g „ : 0,3001 g CO_2.
IV 0,1751 g „ : 0,0656 g $Mg_2P_2O_7$.
V 0,1062 g „ : 0,0389 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{30}H_{20}O_{10}P_2$	Ber.:	C 59,8;	H 3,3;	P 10,3.
	Gef.: I	59,9	3,3	—
	II	59,4	4,1	—
	III	59,6	—	—
	IV	—	—	10,4.
	V	—	—	10,2.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopische Methode in Dioxan[60]).

I P = 15,28 g; p = 0,0888 g; △ = 0,048.
II P = 15,28 g; p = 0,1280 g; △ = 0,066.
$C_{30}H_{20}C_{10}P_2$. Ber.: M 602. Gef.: M I 599.
II 628.

Verseifung des o-Phenylen-orthophosphats.

1,10 g Sbst. verseifte ich mit 0,9 g Kalilauge in 35 ccm Methylalkohol durch Kochen unter Rückfluß während 3 Stunden. Nach einiger Zeit fand Lösung statt; die Lösung wurde dabei rotbraun. Nach der Verseifung verdünnte ich mit destilliertem Wasser und bestimmte quantitativ die einzelnen Bestandteile. Mit Hilfe von Bariumchlorid gelang mir die Trennung des Brenzkatechins von der Phosphorsäure in einer alkalischen Lösung durch Erwärmen. Es wurde so nur das phosphorsaure Bariumsalz gefällt. Das Brenzkatechin bestimmte ich nach der Vorschrift von Degener[61]) als Bleibrenzkatechinat.

Ber.: 2,88 g Bleisalz (Bk:Pb).
Gef.: 2,95 g „ „ „ .

Die Phosphorsäure bestimmte ich indirekt, indem ich das Brenzkatechin und die Phosphorsäure mit Bleiacetat als Bleisalze fällte.

Ber.: 1,49 g $Pb_3(PO_4)_2$.
Gef.: 1,40 g „ „ .

Aus den Bleisalzen berechnete ich die entsprechenden Werte für Brenzkatechin und Phosphor in 1,1 g o-Phenylen-orthophosphat:

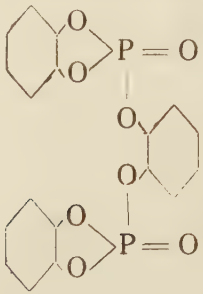
Ber.: $Bk:H_2$ = 0,99 g; P_2 = 0,11 g.
Gef.: $Bk:H_2$ = 1,01 g; P_2 = 0,11 g.

---

[60]) B. **59**, 2844 (1926).
[61]) J. pr. (2) **20**, 320 (1879).

II. Brenzkatechin und Phosphoroxychlorid.

Nr. 10. o-Phenylen-phosphat[62]).



33 g Brenzkatechin in 75 ccm trocknem Xylol erhitzt man unter Rückfluß und Feuchtigkeitsschutz mit 40 g Phosphoroxychlorid 4—5 Stdn. im Ölbad auf 150—155°. Das Brenzkatechin löst sich allmählich, dabei wird die Lösung rötlich, und eine lebhafte Salzsäureentwicklung setzt ein. Nach dreistündigem Erhitzen beginnt eine Kristallisation sich abzuscheiden, die beim Erkalten der Lösung noch zunimmt.

Die Umsetzung verläuft quantitativ wie die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffs zeigte: Ber.: 21,9 g HCl; Gef.: 21,8 g HCl. Die Kristalle nutscht man ab und wäscht mit Benzol und Äther nach.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das so erhaltene o-Phenylen-phosphat schwer löslich. Aus Xylol umkristallisiert und mit Äther gewaschen, erhält man derbe Kriställchen, die vergrößert als wohlausgebildete 6- und 4seitige Tafeln erscheinen. Die Substanz schmilzt unscharf und unter Zersetzung zwischen 180—220° und destilliert im Vakuum unter 12 mm Druck bei 302—303°. Sie bildet dann ein farbloses, dickflüssiges Öl, das durch Impfen mit einem Kristall fest wird. Das erhaltene Produkt schmilzt ebenfalls unscharf. Nahm ich den Schmelzpunkt der festen Substanz nach der Destillation, ohne sie mit der Luftfeuchtigkeit in Berührung gebracht zu haben, in einem Spezialapparat, der demnächst in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Band 60) beschrieben wird, dann schmolz das o-Phenylen-phosphat bei 230°. Die Verbindung ist wasserempfindlich.

---

[62]) Wie bereits im theoretischen Teil angedeutet, erhielt ich bei der Befolgung der Knauerschen Vorschrift (B. **27**, 2569 (1894)) die von diesem Autor als Öl beschriebene Verbindung stets in kristallinischer Form. Das hier empfohlene Verfahren zur Darstellung des o-Phenylen-phosphats ist der alten Methode vorzuziehen.

I 0,3418 g Sbst.: 0,6508 g CO_2; 0,1043 g H_2O.
II 0,1140 g Sbst.: 0,0598 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{18}H_{12}O_8P_2$. Ber.: C 51,7; H 2,9; P 14,8.
Gef. I 51,9 3,4 —
II — — P 14,6.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol).

P = 15,65 g; p = 0,064 g; $\triangle$ = 0,049.
$C_{18}H_{12}O_8P_2$. Ber.: M 418. Gef.: M 426.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Dioxan).[63])

P = 17,82 g; p = 0,1032 g; $\triangle$ = 0,065.
$C_{18}H_{12}O_8P_2$. Ber.: M 418. Gef.: M 441.

Verseifung des o-Phenylen-phosphats.

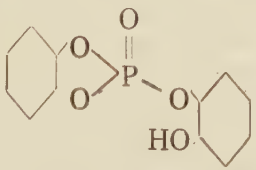
1,195 g Sbst. verseifte ich mit 0,96 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Methylalkohol durch Kochen unter Rückfluß während 3 Stdn. Die weitere Behandlung erfolgte wie unter Nr. 9 beschrieben.

Ich erhielt an Bleisalzen: 2,59 g Bleibrenzkatechinat (ber.: 2,70 g) und 2,42 g Bleiphosphat (ber.: 2,32 g).

Aus den Bleisalzen berechnete ich die entsprechenden Werte für Brenzkatechin und Phosphor in 1,195 g o-Phenylen-phosphat.

Ber.: Bk: H_2 = 0,93 g; P_2 = 0,18 g.
Gef.: Bk: H_2 = 0,89 g; P_2 = 0,19 g.

Den Zerfall des o-Phenylen-phosphats beim Liegen an der Luft verfolgte ich analytisch. Als erstes Zersetzungsprodukt erhielt ich danach o-Phenylen-o-oxy-phenyl-phosphat:



0,0924 g Sbst.: 0,0382 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_5P$. Ber.: P 11,8.
Gef.: 11,5.

Diese Verbindung liefert daraufhin allem Anscheine nach eine Molekülverbindung mit Brenzkatechin:

[63]) B. 59, 2844 (1926).

I 0,1037 g Sbst.: 0,2204 g CO_2; 0,0374 g H_2O[64]).
II 0,1154 g Sbst.: 0,0356 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{18}H_{15}O_7P$. Ber.: C 57,7; H 4,0; P 8,3.
Gef.: I 58,0 4,0 —
II — — 8,6.

Beim weiteren Zerfall bildet sich ein Halbhydrat:

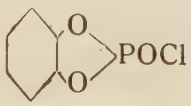
0,1682 g Sbst.: 0,3466 g CO_2; 0,0553 g H_2O.
$C_{18}H_{15}O_7P + ½ H_2O$. Ber.: C 56,4; H 4,2.
Gef.: 56,2 3,7.

Daraufhin ein Monohydrat:

0,2248 g Sbst.: 0,4594 g CO_2; 0,0884 g H_2O.
$C_{18}H_{15}O_7P + 1 H_2O$. Ber.: C 55,1; H 4,4.
Gef.: 55,7 4,4.

und dann tritt völliger Zerfall in Brenzkatechin und Phosphorsäure ein.

Nr. 11. Brenzkatechyl-phosphoroxychlorid[65]).



A. Aus o-Phenylen-phosphat und Phosphoroxychlorid.

10 g o-Phenylen-phosphat (Nr. 10) erhitzt man 10 Stdn. mit 15 g Phosphoroxychlorid im Druckrohr auf 150—160°. Nach der Umsetzung befindet sich im Rohr eine feine weiße, kristalline Masse, die beim Extrahieren mit Äther zum größten Teile in Lösung geht. Als Rückstand bleibt unverändertes Ausgangsmaterial. Das überschüssige Phosphoroxychlorid und den Äther entfernt man und destilliert im Vakuum. Unter 9 mm Druck erhält man dann bei 120° das Brenzkatechyl-phosphoroxychlorid als ein farbloses Öl, das beim Erkalten zu Nädelchen erstarrt.

Die Verbindung ist schwer löslich in Petroläther, löslich in Benzol und leicht löslich in Äther. Mit Wasser wird sie heftig zersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 59—60°.

0,1249 g Sbst.: 0,0723 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_6H_4O_3PCl$. Ber.: P 16,3.
Gef.: 16,1.

---

[64]) Analyse von Herrn stud. phil. Ludwig Harres.
[65]) Wie im theoretischen Teil erwähnt, führte die von Knauer [B. **27**, 2571 (1894)] gegebene Vorschrift nicht zu der gewünschten Verbindung.

B. aus Brenzkatechyl-phosphortrichlorid und entwässerter Oxalsäure.

13 g Brenzkatechyl-phosphortrichlorid in 10 ccm trocknem Benzol versetzt man mit 5 g entwässerter Oxalsäure und erwärmt das Reaktionsgemisch zum schwachen Sieden. Es findet eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd statt.

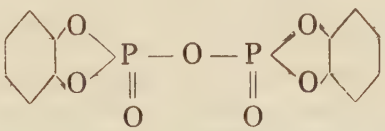
Sobald kein Gas mehr entweicht, verjagt man das Benzol und destilliert im Vakuum. Unter 12 mm Druck erhält man bei 122° (144°) das Brenzkatechyl-phosphoroxychlorid als farbloses Öl, das bald fest wird. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie unter Nr. 11 A. beschrieben. Es schmilzt bei 58—59°.

0,1640 g Sbst.: 0,0959 g $Mg_2P_2O_7$; 0,1211 g AgCl.
$C_6H_4O_3PCl$. Ber.: P 16,3; Cl 18,6.
Gef.: 16,3 18,3.

Die Identität der Oxychloride nach A und B wies ich durch Mischschmelzprobe nach. Der Schmelzpunkt lag bei 58—59°.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Brenzkatechyl-phosphoroxychlorids aus Brenzkatechyl-phosphortrichlorid und entwässerter Oxalsäure erhält man:

Nr. 12. Di-o-phenylen-pyrophosphat,

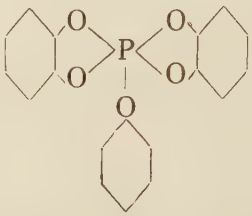


das bei der Vakuumdestillation als höchstsiedende Fraktion (Kp_{12} 220°) übergeht. Es ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, das beim Verreiben mit Äther fest wird und ein feines, weißes, kristallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 136—138° bildet. Wasser gegenüber ist es empfindlich.

I 0,0990 g Sbst.: 0,0685 g $Mg_2P_2O_7$.
II 0,1300 g „ 0,0877 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_8P_2O_7$. Ber.: P 19,0. Gef.: I 19,3; II 18,8.

III. Weitere Ester der Orthophosphorsäure (vgl. C. Nr. 9).

Nr. 13. Di-o-phenylen-phenyl-orthophosphat.



Zu 20 g Phenoxyl-phosphor-tetrachlorid[66]), die sich geschmolzen am Grunde von 75 ccm trocknem, siedendem Benzol befinden, läßt man innerhalb 2 Stdn. eine Auflösung von 17 g Brenzkatechin in 75 ccm Äther tropfen. Nach dem Erkalten der Lösung vertreibt man die Lösungsmittel und destilliert im Vakuum. Das entstandene Di-o-phenylen-phenyl-orthophosphat siedet unter 10—11 mm Druck bei 245—250°. Es ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, das sich beim Verreiben mit Äther in mikroskopisch kleine Kriställchen verwandelt, unter denen wie beim o-Phenylen-orthophosphat (Nr. 9) 6- und 4seitige Täfelchen von anscheinend rhombischer Symmetrie beobachtet wurden. Die Verbindung ist wasserempfindlich, schmilzt unscharf (185° bis 215°) und ist kaum löslich in Petroläther, schwer löslich in Äther und Benzol. Nahm ich den Schmelzpunkt des Körpers nach der Destillation unter peinlichstem Abschluß der Luftfeuchtigkeit, dann lag er bei 192° (vgl. auch Nr. 10)

0,1310 g Sbst.: 0,0432 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{18}H_{13}O_5P$. Ber.: P 9,1; Gef.: P 9,2.

Bei der Verseifung des Di-o-phenylen-phenyl-orthophosphats mit Wasser erhält man als Spaltstücke außer Phosphorsäure, Phenol und Brenzkatechin. Letztere beiden Verbindungen ließen sich sehr gut nebeneinander nachweisen.

Man kann einmal derart verfahren, daß man die wässrige Flüssigkeit, welche auf Phenol und Brenzkatechin zu prüfen ist, mit Alkohol und Ferrichlorid versetzt. Ist nur Phenol zugegen, so entsteht keine Färbung; während die bekannte Brenzkatechinreaktion mit Ferrichlorid und Alkohol nicht zurückgedrängt

---

[66]) Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery: A. **239**, 311 (1887).

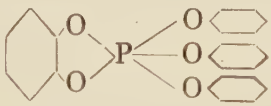
Bei der Addition von Chlor an Verbindungen des 3-wertigen Phosphors in ätherischer Lösung beobachtete ich wiederholt Feuererscheinungen (am Gaseinleitungsrohr); zeitweise waren diese von Explosionen gefolgt, die zur Zertrümmerung des Versuchsgefäßes führten.

wird. Bei Anwesenheit beider Verbindungen tritt eine sehr charakteristische dunkel-blau-grüne Färbung auf, die bei Zusatz von Sodalösung in dunkelrot umschlägt.

Eine andere Methode läßt sich auf das verschiedene Verhalten von Phenol und Brenzkatechin gegen Bromwasser und darauf folgenden Alkalizusatz gründen.

Im Gegensatz zur Ausfällung des Tribromphenols steht nämlich die Eigenschaft des Brenzkatechins, mit Bromwasser eine gelb-rote Färbung zu bilden. Beide Reaktionen lassen sich sehr wohl nebeneinander beobachten. Fügt man Natronlauge hinzu, so geht etwa ausgefälltes Tribromphenol in Lösung. Ist nur Brenzkatechin zugegen, so beobachtet man lediglich eine Vertiefung des gelb-roten Farbtons der Lösung. Liegen aber beide Verbindungen zusammen vor, so tritt zur Auflösung des Tribromphenols ein überaus kennzeichnender Farbwechsel: die ursprünglich gelb-rote Lösung färbt sich vorübergehend dunkelblau-grün und geht schließlich in dunkel-rot-braun über.

Nr. 14. o-Phenylen-tri-phenyl-orthophosphat.



Zu 9,5 g Tri-phenoxyl-phosphordichlorid[67]) gibt man unter Erwärmen im Ölbad auf 150° allmählich 2,8 g Brenzkatechin (in der Apparatur, die in Nr. 1 [Fig. 1] dargestellt ist). Die Einwirkung ist nur schwach. Nach Zugabe des gesamten Brenzkatechins leitet man so lange trocknes Kohlendioxyd in das Reaktionsgefäß, bis kein Chlorwasserstoff mehr mitgeführt wird. Zum Schlusse befindet sich ein bräunliches Öl im Kolben, das beim Ausgießen in ein Aufbewahrungsgefäß in diesem zu warzenähnlichen Kristallen erstarrt.

Das dem Rohprodukt beigemengte Triphenylphosphat, das stets in mäßiger Menge als Zersetzungsprodukt auftritt, wird durch Extraktion mit Xylol beseitigt. Das Triphenylphosphat wurde durch Analyse und Mischschmelzpunktsprobe mit einem Vergleichspräparat[68]) identifiziert. Mein Präparat zeigte den Schmelzpunkt: 44—45°; das Vergleichspräparat: 43—45°; Mischschmelzpunkt: 44—45°.

0,1435 g Sbst.: 0,0497 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{18}H_{15}O_4P$. Ber.: P 9,5. Gef.: P 9,7.

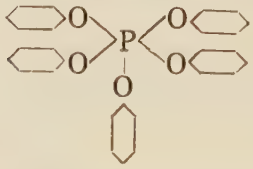
[67]) Darstellung nach W. Autenrieth u. A. Geyer, B. **41**, 146 (1908).

[68]) Darstellung nach R. Heim, B. **16**, 1765 (1883).

Man erhält das o-Phenylen-tri-phenyl-orthophosphat in den für alle Orthophosphate charakteristischen Kristallen (6- und 4seitige Täfelchen von anscheinend rhombischer Symmetrie). Die Verbindung ist schwer löslich in Petroläther und löslich in Äther, Benzol und Xylol. Sie ist sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und schmilzt unscharf zwischen 95—101°.

I 0,1298 g Sbst.: 0,0359 g $Mg_2P_2O_7$.
II 0,1003 g „ : 0,0276 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{24}H_{19}O_5P$. Ber.: P 7,4.
Gef.: I 7,7; II 7,7.

Nr. 15. Penta-phenyl-orthophosphat.



Zu 9,5 g Triphenoxyl-phosphordichlorid[69]) fügt man unter Erwärmen auf 140° im Ölbad 4,7 g trocknes Phenol. Es findet nur schwache Einwirkung statt. Nach Zugabe des gesamten Phenols leitet man so lange trocknes Kohlendioxyd in das Reaktionsgefäß, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht. Man erhält so ein bräunliches Öl, das beim Abkühlen auf — 12° zum Teil fest wird. Man läßt den festen Anteil sich absetzen und dekantiert von dem bräunlichen Öl, das schließlich über den Kristallen steht. Das Öl wird gebildet von den Zersetzungsprodukten des Penta-phenyl-orthophosphats: Triphenylphosphat und Phenol, wie sich aus einer Vakuumdestillation ergab. Phenol stellte ich durch Geruch und Tribromphenolreaktion fest, das Triphenylphosphat wurde durch Analyse und Mischschmelzpunktsprobe identifiziert. Mein Produkt schmolz bei 44—45°, ein Vergleichspräparat nach R. Heim [B. **16**, 1765 (1883)] hatte den Schmelzpunkt 43—45°. Der Mischschmelzpunkt lag bei 44—45°.

0,1444 g Sbst.: 0,0494 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{18}H_{15}O_4P$. Ber.: P 9,5. Gef.: P 9,5.

Unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß nutscht man die Kristalle ab und wäscht mit trocknem Benzol nach. Das so erhaltene Produkt stellt das Penta-phenyl-orthophosphat dar. Es bildet feine weiße Kristalle, die unter dem Mikroskop als 6- und

[69]) Darstellung siehe B. **41**, 146 (1908).

4seitige Täfelchen erscheinen. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und schmilzt unscharf zwischen 46—52°.

I 0,2487 g Sbst.: 0,6665 CO_2; 0,1118 g H_2O.
II 0,1357 g „ : 0,0305 g $Mg_2P_2O_7$.
III 0,3058 g „ : 0,0657 g $Mg_2P_2O_7$.

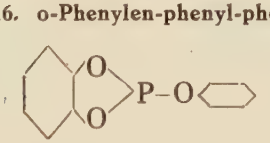
$C_{30}H_{25}O_5P$.	Ber.:	C 72,5;	H 5,1;	P 6,3.
	Gef.: I	73,1	5,0	—
	II	—	—	6,3.
	III	—	—	6,0.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol).

P = 17,48 g; p = 0,3154 g; △ = 0,210.
$C_{30}H_{25}O_5P$. Ber.: M 496. Gef.: 438[70]).

IV. Anhang.

Nr. 16. o-Phenylen-phenyl-phosphit.



A. Darstellung von o-Phenylen-phenyl-phosphit aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzkatechin.

39 g Phenoxyl-phosphordichlorid[71]) versetzt man mit 30 ccm trocknem Benzol und gibt zu dieser Lösung unter Feuchtigkeitsschutz auf einmal 22 g Brenzkatechin. Erst in der Siedehitze findet Einwirkung statt. Dabei geht das Brenzkatechin allmählich in Lösung und Chlorwasserstoff wird abgespalten. Man erwärmt solange, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht. Beim Erkalten scheidet sich das o-Phenylen-phenyl-phosphit in Form nadelförmiger Kristalle ab, die durch Absaugen und Waschen mit Petroläther gereinigt werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Das o-Phenylen-phenyl-phosphit ist schwerlöslich in Petroläther, löslich in Benzol und Xylol und leicht löslich in Äther. Aus Benzol umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen, er-

[70]) Die Abweichung vom berechneten Wert erklärt sich durch geringfügige Zersetzung infolge der großen Wasserempfindlichkeit der Substanz. Aus dem erhaltenen Ergebnis geht jedoch zur Genüge hervor, daß ich das Penta-phenyl-orthophosphat erhalten hatte.

[71]) Darstellung nach R. Anschütz und W. O. Emery; A. **239**, 310 (1887).

hält man es als feine, weiße, kurze Nädelchen vom Schmelzpunkt 116° und vom Siedepunkt 148° (175°) bei 9 mm Druck. Das Produkt ist wasserempfindlich. Einmal flüssig, wird es nicht wieder fest.

I 0,1166 g Sbst.: 0,2647 g CO_2; 0,0409 g H_2O.[71a])
II 0,0825 g „ : 0,0390 g $Mg_2P_2O_7$.
III 0,1540 g „ : 0,0752 g $Mg_2P_2O_7$.
IV 0,1753 g „ : 0,0830 g $Mg_2P_2O_7$.
V 0,0926 g „ : 0,0453 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_9O_3P$.	Ber.:	C 62,0;	H 3,9;	P 13,4.
	Gef.: I	61,0	3,9	—
	II	—	—	13,2.
	III	—	—	13,6.
	IV	—	—	13,2.
	V	—	—	13,6.

Molekulargewichtsbestimmungen[71a]):

I nach K. Rast [B **55**, 1051, 3727 (1922)]:
0,0255 g Substz. in 0,1479 g Kampfer: $\triangle = 27°$.

II kryoskopisch in Benzol:
a) P=15,13 g; p=0,1549 g; $\triangle = 0{,}216$.
b) P=15,13 g; p=0,2743 g; $\triangle = 0{,}363$.
c) P=14,45 g; p=0,1036 g; $\triangle = 0{,}149$.

$C_{12}H_9O_3P$. Ber.: M 232.
Gef.: M I 225; IIa 242; IIb 255; IIc 245.

B. Bildung von o-Phenylen-phenyl-phosphit bei der Kondensation von Di-phenoxyl-phosphormonochlorid und Brenzkatechin.

1. Umsetzung berechneter Mengen Di-phenoxyl-phosphormonochlorid und Brenzkatechin.

Eine Lösung von 16 g Di-phenoxyl-phosphormonochlorid[72]) in 20 ccm trocknem Benzol erwärmte ich mit 3,5 g Brenzkatechin unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. zum Sieden, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbliches Öl, welches ich der Va-

[71a]) Die Analysen sowie die Molekulargewichtsbestimmungen machte ich sowohl vom festen als vom flüssigen o-Phenylen-phenyl-phosphit.

[72]) Darstellung nach R. Anschütz und W. O. Emery: A. **239**, 310 (1887).

kuumdestillation unterwarf. Hierbei gingen folgende beiden Fraktionen über:

Fraktion I: Kp_{12} 152°(180°).
„ II: Kp_{12} 220°(240°).

Fraktion I war o-Phenylen-phenyl-phosphit, das lange Zeit flüssig blieb und schließlich eine geringe Menge von Kristallen abschied.

0,1126 g Sbst.: 0,0556 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_3P$. Ber.: P. 13,4; Gef.: P 13,8.

Fraktion II war Triphenyl-phosphit. Ich identifizierte es mit einem Vergleichspräparat, das ich nach R. Anschütz und W. O. Emery (A. **239**, 310/1887/) darstellte.

2. Umsetzung von Di-phenoxyl-phosphormonochlorid mit überschüssigem Brenzkatechin.

13 g Di-phenoxyl-phosphormonochlorid in 10 ccm trocknem Benzol gelöst, wurden mit 4 g Brenzkatechin in der soeben beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Bei der Vakuumdestillation erhielt ich folgende beiden Fraktionen:

Fraktion I: Kp_{13} 77—79°(110°).
„ II: Kp_{11} 152°(175°).

Fraktion I bestand aus Phenol, wie der Geruch zeigte und wie aus einem Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat hervorging.

Fraktion II war o-Phenylen-phenyl-phosphit, das lange Zeit flüssig blieb und schließlich eine geringe Menge von Kristallen abschied.

I 0,1050 g Sbst.: 0,0512 g $Mg_2P_2O_7$.
II 0,2046 g „ : 0,0969 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_3P$. Ber.: P 13,4.
Gef: I 13,6
II 13,2.

Nr. 17. Dioxan-1,4 als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich das technische Produkt, welches von der J. G. Farbenindustrie A.G. zu beziehen ist und welches zunächst mehrmals mit Natrium gepreßt wurde, um es völlig wasserfrei zu machen. Das Produkt schmolz dann etwa bei 4,5°. Durch fraktionierte Destillation mit Hilfe der Hahn-

schen Kolonne[73]) erhielt ich schließlich das Dioxan in reinster Form vom Schmelzpunkt 11°[74]) und vom Kochpunkt 101,3°.

Prüfung des erhaltenen Dioxans-1,4 auf Reinheit.

$d_4^{16,8}=1{,}0366$ $d_4^{20}=1.0336.$

$n_\alpha=1{,}42003$; $n_{He}=1{,}42218$; $n_\beta=1{,}42720$; $n_\gamma=1{,}43146$ bei 16,8°.

$n_\alpha^{20}=1{,}41859$; $n_{He}^{20}=1{,}42070$; $n_\gamma^{20}=1{,}43002$.[75])

	$M\alpha$	M_D	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
Ber. für $C_4H_8O_2$ (88,06) . .	21,66	21,76	0,31	0,50
Gef.	21,50	21,60	0,32	0,51
EM	− 0,16	− 0,16	+ 0,01	+ 0,01
EΣ	− 0,18	− 0,18	+ 3%	+ 2%

Die Konstante (K^α) des Dioxans für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ermittelte ich mit Naphthalin, Acenaphten, Benzil und Triphenylmethan.

$$K=\frac{M.P.\triangle}{p}$$

a) Naphthalin: M = 128.

I. P=16,33, △=0,480, p=0,2048, K=4900.
II. P=16,33, △=0,886, p=0,3803, K=4870.

b) Acenaphten: M = 154.

I. P=16,16, △=0,381, p=0,1902, K=4985.
II. P=16,16, △=0,668, p=0,3341, K=4976.

c) Benzil: M = 210.

I. P=17,10, △=0,226, p=0,1633, K=4970.
II. P=17,10, △=0,513, p=0,3703, K=4975.

---

[73]) B. **43**, 419 (1910).

[74]) Denselben Schmelz- und Kochpunkt gibt auch A. Makowiecki (C. **1908**, II, 1567) an, im Gegensatz zu andern Forschern, die sich mit dieser Verbindung beschäftigt haben, und den Schmelzpunkt fast immer bei 9° angeben.

[75]) Bei der Ausführung dieser Bestimmung wurde ich von Herrn cand. chem. P. Heimke unterstützt.

Die gefundenen spektrochemischen Werte stehen im Einklang mit den Beobachtungen von H. T. Clarke, Soc. 101, 1716, 1803 (1912); C. 1913, I, 166. Dieser Forscher gibt für sein untersuchtes Dioxan-1,4 folgende Werte an:

$Kp._{750}$, 101°; $d_4^{20}=1{,}0303$, $n_\alpha^{20}=1.41848$; $n_\gamma^{20}=1{,}42961$;

bei der optischen Untersuchung des isomeren Äthylenacetals kam er zu dem Ergebnis:

$d_4^{20}=0{,}98112$; $n_\alpha^{20}=1{,}39553$; $n_\gamma^{20}=1{,}40576.$

d) Triphenylmethan: M = 244.

P = 15,17, △ = 0,400, p = 0,2984, K = 4962.

Aus den ermittelten K-Werten ergibt sich:

$\mathbf{K_\chi = 4950.}$

Die Konstante (K_ε) des Dioxans für die molekulare Siedepunktserhöhung berechnete ich aus den beim Zusatz von Naphthalin, Acenaphten und Benzil beobachteten Werten.

a) Naphthalin: M = 128.

I. P = 26,43, △ = 0,135, p = 0,2040, K = 2239.
II. P = 26,43, △ = 0,250, p = 0,3826, K = 2211.

b) Acenaphten: M = 154.

P = 26,43, △ = 0,203, p = 0,3776, K = 2180.

c) Benzil: M = 210.

I. P = 22,61, △ = 0,128, p = 0,2764, K = 2199.
II. P = 22,61, △ = 0,196, p = 0,4288, K = 2170.
III. P = 22,61, △ = 0,324, p = 0,6982, K = 2203.

Aus den ermittelten K-Werten ergibt sich:

$\mathbf{K_\varepsilon = 2200.}$

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität Marburg vom Mai 1925 bis Juli 1926 ausgeführt.

Herrn Dr. Ludwig Anschütz,

auf dessen Anregung die Arbeit entstand, bin ich für seine stets bereite Unterstützung und Anteilnahme zu größtem Danke verpflichtet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. von Auwers

für das Wohlwollen, das er mir während meines Studiums entgegengebracht hat, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich

Herrn Prof. Dr. W. Strecker
und Herrn Prof. Dr. O. Weigel

für wissenschaftliche Förderung und freundliches Interesse, das sie mir zuteil werden ließen, zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Walter Broeker, wurde am 18. Juli 1900 in Norden (Ostfr.) als Sohn des Schriftsetzers Max Broeker und seiner Ehefrau Alma, geb. Reising, geboren. Ich besitze die oldenburgische Staatsangehörigkeit und bin evangelischen Bekenntnisses.

Im Jahre 1901 verzogen meine Eltern nach Oldenburg i. O. Hier besuchte ich zunächst von Ostern 1907 bis Ostern 1912 die Stadtknaben-Schule A, darauf die Städt. Oberrealschule, die ich Ostern 1922 mit dem Reifezeugnis unter Erlassung der mündlichen Prüfung verließ.

Zu Beginn des Sommersemesters 1922 ließ ich mich an der Philipps-Universität zu Marburg immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Am 6. Dezember 1923 bestand ich das erste, am 22. Mai 1925 das zweite Verbandsexamen und am 16. Oktober 1926 die Ergänzungsprüfung in Mineralogie.

Das Rigorosum bestand ich am 8. Dezember 1926. Seit dieser Zeit halte ich mich in Marburg als Assistent am Chemischen Institut der Universität auf.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

v. Auwers, Busch, Genzmer, Hensel, Köppe, Krollpfeiffer, Leonhard, Merk, Reissert, Schaefer, Strecker, Thiel, Troeltsch, Weigel, Wolters, Ziegler.

Ihnen allen bin ich für die vielseitige Anregung, die ich durch ihren Unterricht in den verschiedensten Wissenszweigen erhalten habe, zu Dank verpflichtet.